土壤與環境，民國九十三年十二月，第七卷，第三期及第四期，第167 頁至第 182 頁
Soil and Environ., December 2004, Vol. 7, No. 3 & No. 4, p 167-p 182.

# 由氮同位素評估南投地區河水中$NO_3^-$之來源及轉化

# Evaluation of the Origin and Transformation of Nitrate in River Water of Nantou Area Using the Nitrogen Isotopes in $NO_3^-$

彭宗仁[1*] Tsung-Ren Peng[1*]　詹婉君[1] Wen-Jun Zhan[1]　林毓雯[2] Yu-Wen Lin[2]　劉黔蘭[1] Chyan-Lan Liu[1]

## 摘　要

地表水是台灣地區重要的淡水資源來源，它易受人類活動污染而使其利用受限，其中 $NO_3^-$ 是重要的污染指標離子之一。本研究利用新近發展成熟的陰離子交換樹脂法收集水體中的 $NO_3^-$ 並測定其氮同位素組成，以評估南投地區河水中 $NO_3^-$ 的可能來源及轉化作用。比較河水中 $NO_3^-$ 之 $\delta^{15}N$ 分別與 pH 及 $NO_3^-$ 濃度關係顯示，礦化作用及同化作用是本研究河水中 $NO_3^-$ 的主要輸入與輸出作用。因雨季河水之 $NO_3^-$ 濃度較旱季爲高且具較輕之 $\delta^{15}N$ 值，說明雨季之礦化作用程度大於旱季；但在旱季時，因 $NO_3^-$ 的輸入量較少，使得旱季河水中的同化作用特徵會較雨季顯著，此現象尤以位於上游集水區1級河川之河水最爲明顯。由河水中 $NO_3^-$ 之濃度及其 $\delta^{15}N$ 證據意指源自人類活動所可能造成嚴重之 $NO_3^-$ 污染在本研究河水中並未顯現，河水中 $NO_3^-$ 的來源主要與土壤有機氮有關，而位於埔里盆地下游出口河水之 $NO_3^-$ 則可能受動物排泄物的影響。

關鍵字：硝酸鹽、氮同位素、河水、南投地區

## ABSTRACT

River water is an important source of fresh water resource in Taiwan but its utilization is much constrained by contamination from human activity. Nitrate is a significant index for indicating the sources of anthropogenic contamination in waters. In order to evaluate the potential source and transformation of $NO_3^-$ in rivers of Nantou area, the newly developed method of anion exchange resin is used to collect the $NO_3^-$ from water and detect the nitrogen isotopic composition of $NO_3^-$. Comparing the content of $\delta^{15}N$ of $NO_3^-$ with pH and $NO_3^-$ concentration in waters of both dry and rainy seasons, it indicated the primary input and output of $NO_3^-$ in river are mineralization and assimilation. The degree of mineralization in rainy season is higher than that of dry season and evidenced by higher $NO_3^-$ concentration and lighter $\delta^{15}N$ in rainy season's water. Assimilation is more conspicuous in dry season, especially in water from the first stream order of upstream watershed area, as less $NO_3^-$ detected in river imported from mineralization. The concentration and $\delta^{15}N$ of $NO_3^-$ in waters also

[1] 國立中興大學土壤環境科學系
*Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, R.O.C.*
[2] 行政院農委會農業試驗所農業化學組
*Division of Agricultural Chemistry, Taiwan Agricultural Research Institute, Wufeng, Taiwan, R.O.C.*
[*] Corresponding Author, trpeng@dragon.nchu.edu.tw.

implicate that anthropogenic $NO_3^-$ of this area is not significant and most $NO_3^-$ in rivers is derived from soil organic nitrogen except that in downstream outlet of Puli Basin, which is slightly affected by animal excreta.

Keywords: Nitrate, Nitrogen isotope, River water, Nantou area

## 前 言

地表水是重要的的淡水資源來源之一，在台灣之總用水量中約有 58.3% 是取自地表水 (經濟部水資會，1985)。地表水中離子主要源自大氣沉降、岩礦風化和人類活動三類 (詹，2003 )，然而，近年來人類之開發活動已從平原地區逐漸朝集水區發展，因此，人類活動所造成河川水質惡化之隱憂遂逐漸浮現，其中 $NO_3^-$ 是受人類活動影響最大的幾個指標離子之一 (Hooda *et al.*, 1997; Hudak, 2000; Ii *et al.*, 1997; Nêmeth, 1975; Trabada-Crende and Vinten, 1998)。$NO_3^-$ 除可能造成水體的酸化外，還會造成湖泊或河川水的優養化，若以優養化之水體作爲飲用水源，則因其中有機質含量高，在氯化處理時之加氯量就要提高，含氮有機物與氯可能會結合成致癌物質 (嚴，1995)；同時，飲水中過高濃度之 $NO_3^-$ 易導致變性血色素病(俗稱藍嬰症) 的發生。因此，我國行政院環保署訂定的飲用水水源之水質標準爲 10mg $NO_3^-$-N / L，世界衛生組織 (World Health Organization) 也訂定了類似的水質規範，建議 $NO_3^-$ 容許濃度上限值爲 45mg / L (WHO，1984)。

在土壤環境中，各種型態的氮的濃度會受植物吸收、礦化作用、硝化作用、同化作用、氨揮失與脫氮作用等轉變過程而改變，其中 $NO_3^-$ 爲移動性的，易受淋洗或藉由逕流進入水體而造成污染。因此，不同的土地利用方式、雨量分布、溫度、土壤型態等是影響河水中 $NO_3^-$ 濃度及其輸入和輸出的主要因素。近年來，利用穩定氮同位素組成($\delta^{15}N$)來探討水體中 $NO_3^-$ 之來源以及了解相關之轉化作用訊息是有利、或爲必要的技術之一 (Datta *et al.*, 1997; Girard and Hillaire-Marcel, 1997; Komor and Anderson, 1993; Silva *et al.*, 2002)。利用分析水體中 $NO_3^-$ 之穩定氮同位素組成來探討水體中之氮來源的基本原理是利用不同來源的氮具不同的同位素特徵值，例如大氣中的氮之 $\delta^{15}N$ 值約爲 -4～2 ‰，商業化學肥料氮的 $\delta^{15}N$ 值範圍爲 -2～4 ‰，土壤有機氮的 $\delta^{15}N$ 值範圍爲 3～8 ‰，人類和動物排泄物的 $\delta^{15}N$ 值範圍爲 10～25 ‰ (Kreitler, 1979; Kreitler and Jones, 1975; Girard and Hillaire-Marcel, 1997; Gormly and Spalding, 1979)，因此，比較水體中$NO_3^-$ 與相關氮源的 $\delta^{15}N$ 值，進而推測水體$NO_3^-$ 之可能來源。

然而在自然界中，各種氮型態的轉變都會涉及同位素分化作用 (isotope fractionation)，此作用可能會造成反應前、後，氮源與相關氮產物的 $\delta^{15}N$ 值改變。所謂同位素分化作用是指當物質發生某種物理或化學變化時，在反應系統中，產物中各元素的同位素含量和反應物會有差異，即同位素以不同的比例分配在產物和反應物中，其分異程度一般以分化係數 (fractionation factor, $\alpha$) 或以富集係數 (enrichment factor, $\varepsilon$) 表之，而富集係數與分化係數之關係爲 $\varepsilon = (\alpha - 1) \times 1000$ (Kendall and Caldwell, 1998; Lajtha and Michener, 1994)。例如植物固氮所產生的 $\varepsilon$ 值爲 -3～1‰，意指植物的 $\delta^{15}N$ 值在固氮作用後會比固氮前增加 -3～1‰；水生植物同化作用之 $\varepsilon$ 值爲 -1.6～1‰，但藻類吸收之同化作用有較大之範圍，約爲 -27～0 ‰。有機質礦化作用之 $\varepsilon$ 值爲 -1～1‰，硝化

作用之值爲 -29 ～ -12 ‰；氨揮失與脫氮作用均會造成殘質富集 $^{15}N$，故氨揮失的 ε 值約爲 2 ～ 3 ‰，而脫氮作用的 ε 值範圍爲 -40 ～ -5 ‰。上述之 ε 值大都爲實驗室之測值，並不能代表實際環境中之反應值 (Kendall, 1998; Mariotti *et al.*, 1988)，因實際環境爲多種轉化作用共同作用之結果，且與氮池 (pool) 量之大小相關，也就是說，即使經歷相同之氮的轉變作用，如果氮源量之大小不同，其所顯示之氮同位素分化程度也會不同。因此，實驗室之 ε 測值僅提供作爲可能之同位素分化程度的比較參考 (Kendall, 1998)，以上述各類氮轉化作用之 ε 值而言，藻類吸收之同化作用、硝化作用及脫氮作用所造成之同位素分化程度最爲顯著，因此，這些作用可能會模糊了水體中 $NO_3^-$ 來源的同位素訊號。近年來之研究指出，配合水體中 $NO_3^-$ 之氮、氧同位素 ($\delta^{15}N$、$\delta^{18}O$) 的共同探討，不僅可彌補單用 $\delta^{15}N$ 值來判斷氮來源所造成之誤推，同時可對 $NO_3^-$ 之轉化作用提供進一步之環境訊息 (Ararena *et al*, 1993; Cey *et al.*, 1999; Wassenaar, 1995)。因此，有關利用同位素追溯水體中 $NO_3^-$ 來源的早期研究，也逐漸轉而探討其在水體中的轉化作用，但氮同位素組成仍是作爲判斷 $NO_3^-$ 來源的重要依據。

利用 Kjeldahl 連續蒸餾濃縮法將水體中之 $NO_3^-$ 轉換成銨鹽以供質譜儀同位素分析是早期最爲廣泛使用的萃取方法 (Bremner, 1965；Bremner and Edwards, 1965；Kendall and Grim, 1990；Velinsky *et al.*, 1989)，但這些方法或有下述之缺點，限制了廣泛利用以穩定氮同位素技術作爲研究水體 $NO_3^-$ 的機會：(1) 水樣貯存時必須冷藏、酸化或加入有毒物質，(2) 水樣必須運回研究室才能進行處理，(3) 低 $NO_3^-$ 濃度的水樣 (0.7～20 μM) 不適用，(4) 蒸餾過程耗時，且可能發生同位素分化或不同樣品間的交互污染，(5) 需大量水樣，(6) 在高溫反應時，裝置樣品之石英試管或 Vycor 試管中常發生破裂而導致試驗失敗 (Silva *et al.*, 2000)。新近發展成熟的以陰離子交換管柱法分析水體中 $NO_3^-$ 的穩定氮同位素組成則提供了新的契機，此法不但適用於低 $NO_3^-$ 濃度的水樣，且較方便、經濟，同時也改進了使用 Kjeldahl 蒸餾法所可能發生的誤差，使 $\delta^{15}N$ 值的測定也較爲精確，也已成功的應用在集水區、農業活動區及都市地下水等水文環境 $NO_3^-$ 污染之研究 (Chang *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2000)。

南投縣位於台灣本島的中央 (圖一)，境內有兩大河系，分別是烏溪水系和濁水溪水系。烏溪水系爲大肚溪之上游，分爲烏溪及貓羅溪兩大流域。濁水溪水系和烏溪水系分屬台灣第二及第四大河川，以中部地區之水資源利用現況而言，約有 60% 之用水量是取自河水 (經濟部水資會，1985)。境內的主要經濟運作在農林產業，山林地佔地最廣，佔 44%，其次是農牧用地，約佔 18%，盆地平原雖多，但佔地面積不大 (李，1998)。以南投地區自然環境而言，河水爲本區之重要水資源，而農林產業的面積佔了約全區面積的 60%，高經濟之畜牧與植作可能對河水之水質產生影響。因此，本研究嘗試建立及利用新近發展成熟的陰離子交換管柱法，測定南投地區河水中 $NO_3^-$ 之氮同位素組成，以評估本研究區河水中 $NO_3^-$ 的可能來源及轉化作用。

## 材料與方法

### 一、材料

1. 校準標本 (Working standard)

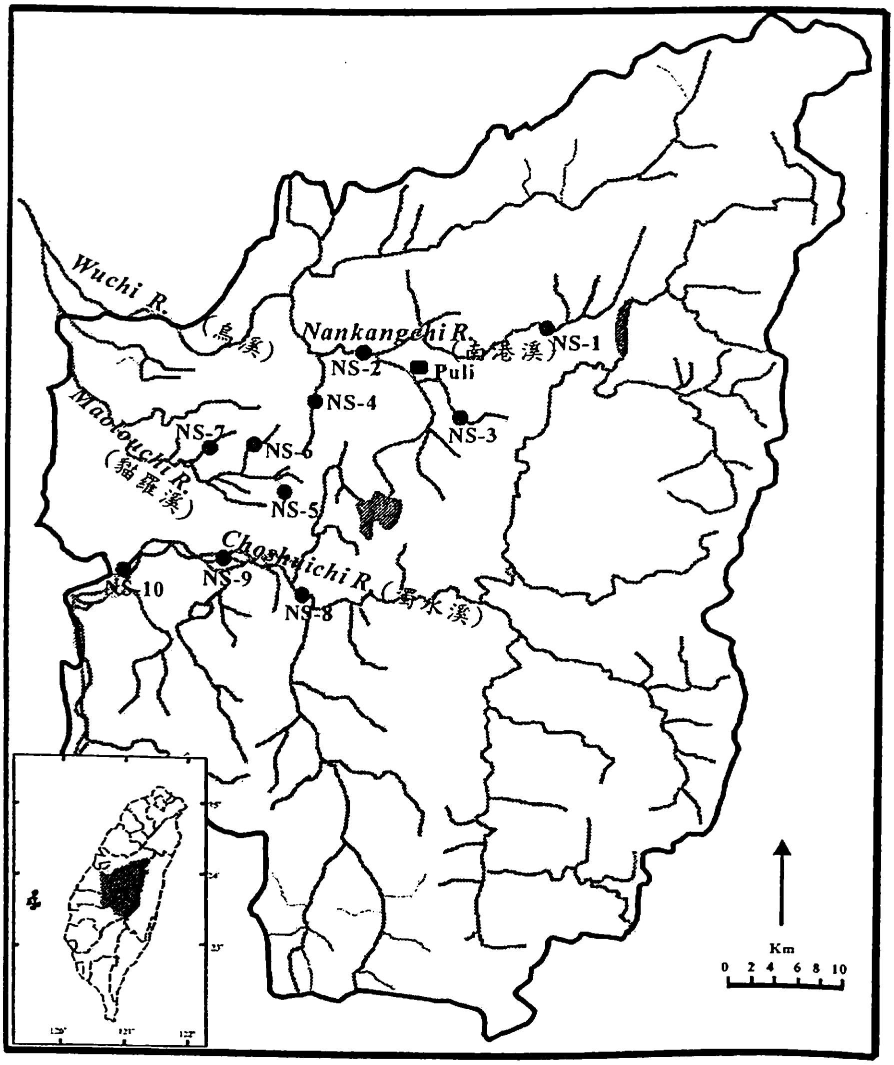
$KNO_3$ (Riedel- deHaën) 粉末及其 0.1M 之溶液。

2. 常用肥料

常用肥料取自農委會農業試驗所農業化學組(林等，2003)，包括硫銨、尿素、牛糞、豬糞、雞糞、田菁、豆粕、稻桿和木屑等九種有機和無機肥料。

3. 河水

分別於旱季 (2001 年十二月) 和雨季 (2002 年六月) 進行南投地區之南港溪、貓羅溪及濁水溪三流域河水採樣，採樣點分別爲南港溪流域之烏踏坑橋 (NS-1)、觀音橋 (NS-2)、麒麟橋 (NS-3) 和三合橋 (NS-4)，貓羅溪流域之永集橋 (NS-5)、和興 2 號橋 (NS-6) 與久恭橋 (NS-7)，以及濁水溪流域之永興橋 (NS-8)、集集橋 (NS-9) 和名竹大橋 (NS-10)，地理分佈如圖一所示。其中麒麟橋 (NS-3)、三合橋 (NS-4)、永集橋




圖一、研究地區及河川採樣點位置圖

Fig. 1. Map of study area and showing the sampling locations of river water.

(NS-5)、和興 2 號橋 (NS-6) 與久恭橋 (NS-7) 位於上游集水區之 1 級支流，其餘位於主流河道內。

採樣現場以電極測定水樣之溫度、pH，使用之儀器為 WTW MultiLine P4 手提式電極顯示器主機，pH 電極型號 Sentix41，此款電極可同時測定溫度。所採之水樣先以Hach (Model N1-11) 硝酸鹽比色盤組初步測定 $NO_3^-$ 之含量而決定所需採集之分析水量。本研究樣品之所需水量約在 5～10L，經 0.45 μm 的 Polycarbonate 濾膜過濾，以為後續室內試驗用。

## 二、方法

1.水樣 $NO_3^-$ 之濃度分析

$NO_3^-$ 之濃度為經由紫外光分光光度計法測定 $NO_3$-N 濃度後換算而得。50mL 水樣加入 1mL 的 1N HCl 標準溶液，分別在波長 220nm 與 275nm下測定其淨吸光度，再與標準溶液之檢量線比較，求得水樣之 $NO_3$-N 濃度 (NIEA.W419.50A)，以 $NO_3$-N 濃度乘上 4.43 ($NO_3$與 N 之原子質量比) 換算成 $NO_3^-$ 之濃度。所使用之分光光度計機型為 HITACHI U-2001 UV/Visible Spectrophotometer。

2. 氮同位素組成分析

(1)肥料：肥料樣品經乾燥後，研磨成粉末，並分別於 2001 年十二月和 2002 年六月進行同位素測定。

(2)水樣之 $NO_3^-$：水樣中 $NO_3^-$ 之萃取及其氮同位素組成分析參照相關文獻 (Chang *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2000)，其主要實驗步驟如下：

a. 陰離子管柱前處理

Bio-Rad AG1-X8, 200-400 mesh的拋棄式陰離子管柱中加入 2mL 的 1.25M $CaCl_2$ 溶液，管柱中的陰離子交換樹脂在處理後吸附基佈滿了 $Cl^-$，因陰離子交換樹脂對 $NO_3^-$ 的親和力大於對 $Cl^-$ 的親和力，故管柱中的 $Cl^-$ 便可與水樣中的 $NO_3^-$ 交換，使 $NO_3^-$ 留在管柱中。

b. $Ag_2O$ 前處理

為去除 $Ag_2O$ 上硝酸物質的干擾，將 50g 氧化銀粉末加入 200mL 去離子水，攪拌數小時後以 Whatman NO.1 濾紙過濾，並以去離子水沖洗至濾液中不含硝酸鹽物質為止，將處理好的 $Ag_2O$ 連同濾紙在 50℃下烘乾，乾燥後將氧化銀壓成粉末避光貯存。

c. $AgNO_3$ 製備

水樣以 500～1000mL/hr 的流速通過前述已前處理之陰離子管柱，然後以 3N HCl 溶液淋洗陰離子管柱並收集濾液。在冰水浴條件下，分多次加入 6.5g $Ag_2O$ 於濾液中並充分攪拌，使溶液 pH 值維持在5.5～6.0的範圍以分離 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$，其反應式如下：

$$HCl_{(l)} + HNO_{3(l)} + Ag_2O \rightarrow AgCl_{(s)} + AgNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \quad \cdots\cdots(1)$$

接續以 Whatman NO.1 濾紙將 AgCl 沉澱物濾除，得到 $AgNO_3$ 水溶液。再以去離子水將 $AgNO_3$ 溶液洗出收集於標本瓶中，經冷凍乾燥得到白色 $AgNO_3$ 粉末。

(3)質譜儀測定

穩定氮同位素組成之測定是由氣相質譜儀 (IRMS) 完成，故所有樣品均須先利用元素分析儀 (Element Analyzer) 將相關固態氮樣品轉換成 $N_2$，再進入質譜儀分析。在元素分析儀中，固態樣品在 1800℃ 的條件下，在含有 $Cr_2O_3$ 和銀鈷氧化物的氧化管柱中完全反應成 NOx。接續 NOx 進入含有 Cu 的還原管柱中還原成 $N_2$，反應式如下：

$$NOx(g) + Cu(s) \rightarrow N_2(g) + CuO(s) \quad \cdots\cdots(2)$$

所產生之 $N_2$ 進入 GC Column 中，分離出其他雜氣以得到純化之 $N_2$。經過元素分析儀

表一、常用有機及無機肥料之含氮百分比及其$\delta^{15}N$

Table 1. Percent nitrogen composition and $\delta^{15}N$ of inorganic and organic fertilizers.

| Materials | Description | N% | $\delta^{15}N$‰ 1st (n=3) Average | 1st (n=3) Stdev | 2nd (n=2) Average | 2nd (n=2) Stdev | Total Average | Total Stdev |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Inorganic fertilizer | | | | | | | | |
| Ammonium Sulfate | Commercial | ~21 | -1.0 | 0.8 | -0.5 | 0.7 | -0.8 | 0.7 |
| Urea | Commercial | ~46 | -0.6 | 0.1 | -1.1 | 0.3 | -0.8 | 0.3 |
| Manures | | | | | | | | |
| Chicken | Commercial | 3.16 | 17.3 | 0.7 | 17.8 | 0.5 | 17.5 | 0.6 |
| Hog | Air dried | 4.56 | 6.2 | 1.0 | 7.0 | 0.2 | 6.5 | 0.8 |
| Cattle | Fresh | 1.88 | 1.2 | 0.5 | 0.7 | 0.2 | 1.0 | 0.5 |
| Plant | | | | | | | | |
| Sesbania | Whole plant | ~3 | -3.7 | 1.6 | -1.9 | 0.1 | -3.0 | 1.5 |
| Soy bean meal | From TARI | 6.37 | 0.3 | 0.8 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 0.6 |
| Rice straw | From TARI | 0.71 | 3.5 | 0.8 | 3.2 | 0.1 | 3.4 | 0.6 |
| Saw-dust compost | From TARI | <0.7 | 5.6 | 0.8 | 4.6 | 0.7 | 5.2 | 0.8 |

所產生的 $N_2$ 通入氣壓計 (Gas controller)，以調節進入質譜儀之樣品 $N_2$ 及標準品 $N_2$ 的濃度。質譜儀測定後，以 $\delta^{15}N$代表標本之氮同位素組成，單位以 ‰ 表示。$\delta^{15}N$ 之定義如下：

$$\delta^{15}N = \frac{\left(\frac{^{14}N}{^{15}N}\right)_{sample} - \left(\frac{^{14}N}{^{15}N}\right)_{std.}}{\left(\frac{^{14}N}{^{15}N}\right)_{std.}} \times 1000 \quad \cdots(3)$$

其中標準氣體 (Std.) 使用純度達 99.995% 以上的高純度 $N_2$。本研究所使用的元素分析儀型號為 Thermo Quest 公司之 EA1110，質譜儀型號為 Finnigan 公司之 DELTA plus。

## 三、分析精確度

本研究使用$KNO_3$ (Riedel - deHaën ) 作為校準標本，分為粉末及水溶液二類，作為檢驗本研究氮同位素相關試驗之分析精確度依據。$KNO_3$ 粉末與其他固態肥料直接進入元素分析儀燃燒產生 $N_2$ 後，由質譜儀測定氮同位素組成。$KNO_3$ 溶液則由 $KNO_3$ 粉末加入去離子水製備成 100 $\mu$M 的濃度，與其他試驗水樣一樣通過陰離子交換管柱後製備成 $AgNO_3$ 粉末，再透過元素分析儀燃燒產生 $N_2$ 進入質譜儀分析。$KNO_3$ 粉末之 $\delta^{15}N$ 平均值為 -1.19 ± 0.30 ‰，經過陰離子交換管柱處理之 $KNO_3$ 水溶液的$\delta^{15}N$ 平均值為 0.56 ± 0.64 ‰，台灣大學地質科學系氣體質譜儀實驗室所使用的氮同位素標準品之分析標準偏差為 0.2 ‰。

# 結果與討論

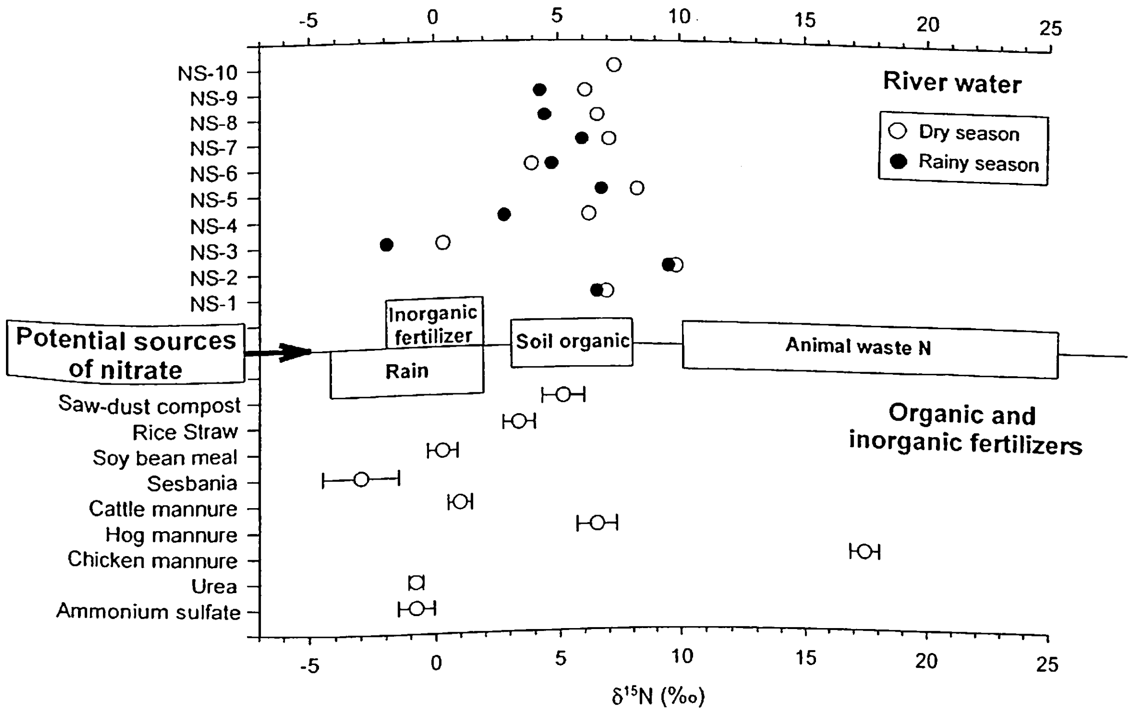
## 一、肥料及河水之 $\delta^{15}N$ 特徵值

一般常用肥料之 $\delta^{15}N$ 測定如表一，同一批肥料分別在兩不同時期測定（相隔約半年），除無機化肥有較大之變異外，其餘二時期肥料之同位素測值差異不大。從表一的數據可歸納出各類肥料之 $\delta^{15}N$ 分布範圍：化學肥料之分布範圍相近，如硫銨之平均值為 -0.8 ± 0.7 ‰，尿素之平均值為 -

0.8 ± 0.3 ‰。動物性糞肥之分布範圍爲 1.0～17.5 ‰，其中牛糞肥之平均值爲 1.0 ± 0.5 ‰，豬糞肥之平均值爲 6.5± 0.8 ‰，乾雞糞之平均值爲 17.5 ± 0.3 ‰。植物性豆科植物如豆粕、田菁之分布範圍爲 -3.0～0.3 ‰，豆粕之平均值爲 0.3 ± 0.6 ‰，田菁之平均值爲 -3.0 ± 1.5 ‰；植物性非豆科植物如稻桿、木屑之分布範圍爲 3.4～5.2 ‰，稻桿之平均值爲 3.4 ± 0.6 ‰，木屑之平均值爲5.2 ± 0.8 ‰。

與文獻中相關氮源之 $\delta^{15}N$ 特徵值範圍比較(雨水之 $\delta^{15}N$ 值約爲 -4～2 ‰，無機化學肥料爲 -2～2 ‰，土壤有機氮爲 3～8 ‰，人類和動物排泄物爲 10～25 ‰ (Kreitler and Jones, 1975; Kendall, 1998; Yoneyama, 1996))，本研究化學肥料如硫銨及尿素的 $\delta^{15}N$ 值與大氣幾近相同 (圖二)，其原因是在化學肥料的製造過程中，多引用空氣之氮作爲原料之故 (哈柏法)，此結果與國外文獻中化肥測定的結果相同。豆科植物如豆粕和田菁類會利用大氣中的氮氣行固氮作用，與化學肥料製造過程中的人工固氮相似，故導致豆科植物的氮同位素值接近空氣的 $\delta^{15}N$ 值分布範圍。稻桿及木屑源自非豆科植物，其體內的氮係主要來自土壤，故其氮同位素值會接近土壤有機氮之 $\delta^{15}N$ 值分布範圍。

一般而言，動物攝取食物吸取相關氮素時，因鍵結能之差異關係，$^{14}N$ 較易被動物吸收，相對而言較易排出不易被吸收之 $^{15}N$，同時，新鮮的動物排泄物因容易揮發具較輕 $\delta^{15}N$ 值的 $NH_3$，進而導致動物排泄物相對於其它氮源明顯表現出較重的 $\delta^{15}N$




圖二、旱、雨季河水及各類肥料的 $\delta^{15}N$分布圖

Fig. 2. $\delta^{15}N$ distribution of ferilizers and river water in dry and rainy seasons

表二、本研究河水之溫度、pH、硝酸鹽濃度及$NO_3^-$之$\delta^{15}N$測定結果
Table 2. Temperature, pH, nitrate concentration and $\delta^{15}N$ of $NO_3^-$ in river water of this study.

| River basin | Dry season (Dec-01) | | | | Rainy season (Jun-02) | | | | Difference | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T | pH | $NO_3^-$ | $\delta^{15}N$ | T | pH | $NO_3^-$ | $\delta^{15}N$ | $\Delta NO_3^-$ | $\Delta\delta^{15}N$ |
| | ℃ | | mg/L | ‰ | ℃ | | mg/L | ‰ | mg/L | ‰ |
| Nankangchi (南港溪) | | | | | | | | | | |
| NS-1 (鳥踏坑橋) | 18.1 | 8.22 | 1.02 | 7.0 | 30.0 | 8.36 | 1.55 | 6.6 | -0.53 | 0.4 |
| NS-2 (觀音橋) | 22.2 | 7.62 | 6.02 | 9.9 | 27.2 | 7.46 | 5.14 | 9.6 | 0.89 | 0.3 |
| NS-3 (麒麟橋) | 13.8 | 7.04 | 3.45 | 0.4 | 22.1 | 7.60 | 7.48 | -1.9 | -4.03 | 0.3 |
| NS-4 (三合橋) | 13.7 | 8.07 | 0.13 | 6.3 | 24.2 | 8.34 | 3.99 | 2.9 | -3.85 | 3.4 |
| Maolouchi (貓羅溪) | | | | | | | | | | |
| NS-5 (永集橋) | 13.3 | 8.30 | 1.37 | 8.3 | 28.1 | 8.59 | 3.94 | 6.8 | -2.57 | 2.2 |
| NS-6 (和興2號橋) | 14.9 | 7.60 | 1.68 | 4.0 | 24.9 | 8.27 | 3.54 | 4.8 | -1.86 | -0.8 |
| NS-7 (久恭橋) | 21.2 | 7.90 | 0.18 | 7.1 | 27.9 | 8.35 | 4.38 | 6.0 | -4.21 | 1.1 |
| Choshuichi (濁水溪) | | | | | | | | | | |
| NS-8 (永興橋) | 13.5 | 8.60 | 1.33 | 6.6 | 27.8 | 8.05 | 1.59 | 4.5 | -0.27 | 2.1 |
| NS-9 (集集橋) | 16.6 | 8.24 | 0.49 | 6.1 | 27.1 | 8.21 | 1.90 | 4.3 | -1.42 | 1.8 |
| NS-10 (名竹大橋) | 17.6 | 8.30 | 1.46 | 7.3 | - | - | - | - | - | - |

值，因此，乾雞糞的 $\delta^{15}N$ 值顯著異於其他氮源 (表一及圖二)；然而在本研究中，牛、豬糞肥的 $\delta^{15}N$ 值顯較乾雞糞爲低而與土壤有機質及非豆科植體相似，此原因可能是牛、豬排泄物存有未完全分解之植體 (林等，2003)，或因堆肥製程中常摻雜稻桿及木屑所致。

在河水方面(表二)，本研究所有採樣點水樣之 $NO_3^-$ 濃度皆低於世界衛生組織所容許之上限值 45mg/L (WHO, 1984)。名竹大橋 (NS-10) 採樣點因 921 地震後橋體施工重建，故雨季時無水樣可採。旱季 $NO_3^-$ 濃度之分布在 0.13～6.02 mg/L，以觀音橋 (NS-2) 採樣點之值最高，麒麟橋 (NS-3) 次之，最低爲三合橋 (NS-4)；雨季 $NO_3^-$ 濃度之分布在 1.55～7.48mg/L，以麒麟橋 (NS-3) 採樣點之值最高，觀音橋 (NS-2) 次之，最低爲鳥踏坑橋 (NS-1)。整體而言，除觀音橋 (NS-2) 外，雨季河水之 $NO_3^-$ 濃度較旱季爲高，而在鳥踏坑橋 (NS-1)、觀音橋 (NS-2) 和永興橋 (NS-8) 三採樣點旱、雨二季 $NO_3^-$ 濃度之差異皆小於 1mg/L，此三採樣點之共同處在於他們分別是南港溪及濁水溪中游主河道之水體。旱、雨二季 $NO_3^-$ 濃度之差異顯著的採樣點爲麒麟橋 (NS-3)、三合橋 (NS-4) 及久恭橋(NS-7)，二季之差值約爲 4mg/L，此三採樣點皆屬上游集水區1級河川 (圖一)。在 $\delta^{15}N$ 方面，所有河水旱季值之分布在0.4～9.9‰ (表二)，以觀音橋 (NS-2) 採樣點之值最高，麒麟橋 (NS-3) 最低；雨季河水 $\delta^{15}N$ 值之分布在 -1.9～9.6‰，同樣以觀音橋 (NS-2) 採樣點之值最高，麒麟橋(NS-3) 最低。大部分採樣點旱季之 $\delta^{15}N$ 值較雨季之值爲重，尤以麒麟橋 (NS-3)、三合橋 (NS-4)、永集橋 (NS-5) 與久恭橋 (NS-7) 最爲明顯 (表二)。

旱、雨二季河水之 $\delta^{15}N$ 值與相關氮源之範圍值比較顯示 (圖二)，除觀音橋 (NS-2) 和麒麟橋 (NS-3) 外，其他採樣點之 $NO_3^-$主要來源明顯與土壤氮源有密切關聯。由圖二顯示，觀音橋 (NS-2) 之 $NO_3^-$ 來源可能受到動物排泄物的影響，因此其 $\delta^{15}N$ 值落於

動物排泄物源之下限的範圍。以觀音橋 (NS-2) 之地理位置而言 (圖一)，其位於南港溪流經埔里盆地的出口處不遠，埔里盆地爲南投地區耕地、人口和畜牧業的集中地，除耕犁會造成土壤有機氮礦化成 $NO_3^-$ 進入河水之外，住宅區的污水系統的排放和禽畜糞亦爲是河水 $NO_3^-$ 的來源，因此，觀音橋之 $NO_3^-$ 應主要是受到動物排泄物來源的影響，故有較重之 $\delta^{15}N$ 值 (Ritter and Chirnside, 1984; Kendall, 1998)。以 $\delta^{15}N$ 特徵值而言，麒麟橋 (NS-3) $NO_3^-$ 之來源或有可能受到化學肥料的影響 (圖二)，而有較輕之 $\delta^{15}N$ 值，但本採樣點之位置已接近河流發源的上游地區，附近以山林地居多，且無果樹植種。一般而言，森林土壤中的氮主要是來自雨水中的無機氮，所以它的 $\delta^{15}N$ 值會較農業土壤爲低 (Yoneyama, 1996; Kendall, 1998)，因此，推測麒麟橋 (NS-3) 採樣點之 $NO_3^-$ 可能來自森林土壤中的氮。

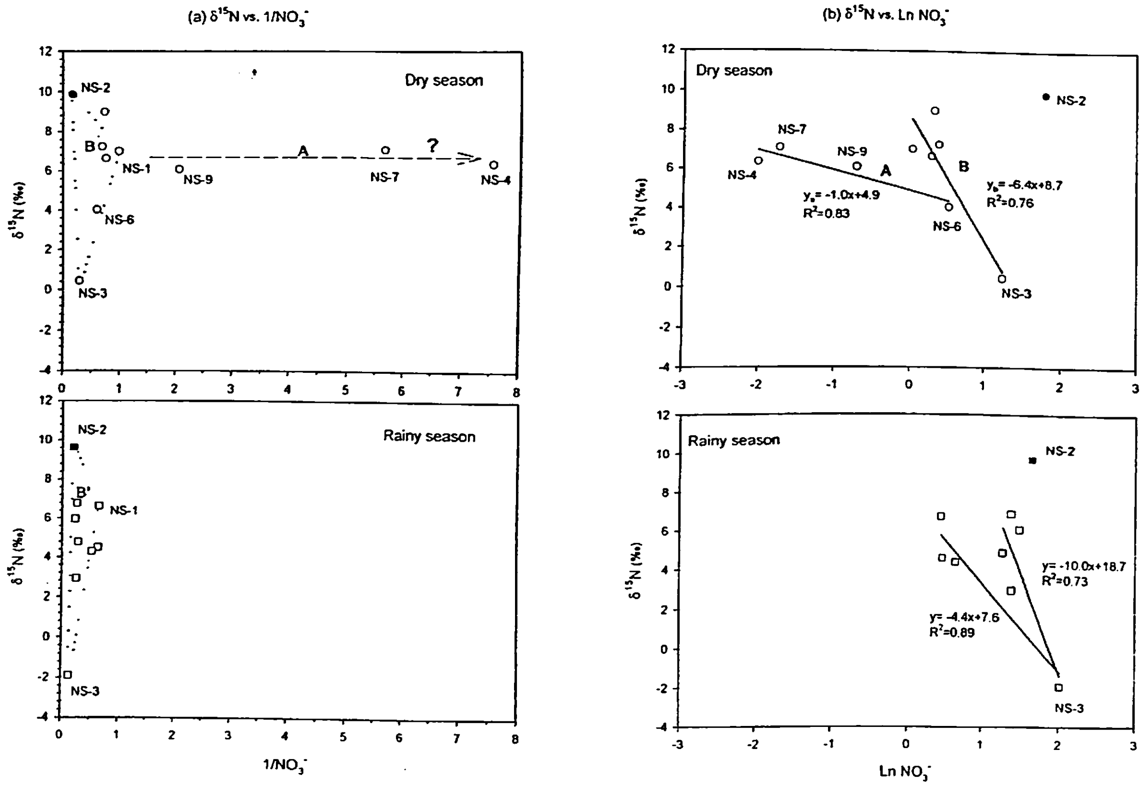
從上述季節性比較河水中 $NO_3^-$ 之濃度及 $\delta^{15}N$ 值顯示雨季之 $NO_3^-$ 濃度較旱季爲高，而旱季之 $\delta^{15}N$ 值較雨季爲重的季節性差異現象，尤以位於上游集水區1級河川之河水最爲明顯。同時，從上述相關肥料及地表水中 $NO_3^-$ 的 $\delta^{15}N$ 特徵值比較可知，除觀音橋 (NS-2) 可能受動物排泄物來源的影響外，其餘採樣點河水中 $NO_3^-$ 的來源與土壤有機氮有密切關聯。但是河水中 $NO_3^-$ 的 $\delta^{15}N$ 值可能會受到相關氮之轉化作用，產生同位素分化而改變了原來的同位素組成，而影響對氮來源推測的正確性。因此，我們進一步利用相關數據及資訊探討河水中可能的氮轉化作用。

## 二、河水中 $NO_3^-$ 之轉化

河水中 $NO_3^-$ 之輸入可能有降雨、土壤有機質經礦化作用後淋洗進入河川，以及近期所關注的人爲施用肥料，在輸出方面，則主要有脫氮作用及同化作用。因此，河水中 $NO_3^-$ 的濃度及同位素組成均可能受這些作用的影響而改變，而我們所測定之 $NO_3^-$ 的濃度及其氮同位素組成，可能爲上述相關作用共同作用的結果。

前述本研究區河水顯示出雨季之 $NO_3^-$ 濃度較旱季爲高，而旱季之 $\delta^{15}N$ 值較雨季爲重的變化現象 (表二)。雨季河水較旱季時期有較高之 $NO_3^-$ 濃度，顯示雨季河水有較多的 $NO_3^-$ 輸入量；夏季雨期有較豐沛的雨量，同時環境溫度較溫暖，造成土體中礦化作用較強烈，因此產生較旱季多量的 $NO_3^-$，同時因參與礦化作用的微生物偏好利用 $^{14}N$，故造成其所生成之 $NO_3^-$ 有相對 $^{15}N$ 貧瘠的情形，即其 $\delta^{15}N$ 值會較輕。雨季時期具豐沛的雨量，同時也帶入氧氣進入河水，不易形成無氧厭氣環境 (王，2003)，而強烈礦化作用所造成多量且 $\delta^{15}N$ 值較輕之 $NO_3^-$ (Blackmer and Bremner, 1977; Delwiche and Steyn, 1970; Marriotti *et al.*, 1981)，經由地表或地表下逕流的淋洗而進入河川，故造成此時期河水中 $NO_3^-$ 具較高之濃度且具較輕之 $\delta^{15}N$ 值。

此外，造成雨季河水有較多 $NO_3^-$ 輸入量的原因，亦不能排除可能與雨水或化學肥料施用有關。雨水的 $\delta^{15}N$ 值較低，其值約爲 0 ‰ (Yoneyama, 1996; Kendall, 1998; Nadelhoffer and Fry, 1994)，雨季時期較豐沛的雨量，不僅帶入大量富含 $^{14}N$ 的雨水補注至河水中，造成河水之 $\delta^{15}N$ 值降低，同時也可能增加對河水 $NO_3^-$ 的輸入量，但從本研究區地表水的水化學特徵研究顯示 (詹，2003)，河水中相關離子之來源與大氣沉降源之關聯不大，主要與礦岩之風化作用有關。化學肥料施用亦可能是原因之一，在南投縣的土地利用中，農林產業的面積也佔了約全區面積的 60%，耕地面積位居全縣第二高 (南投縣政府主計室，2002)，因此

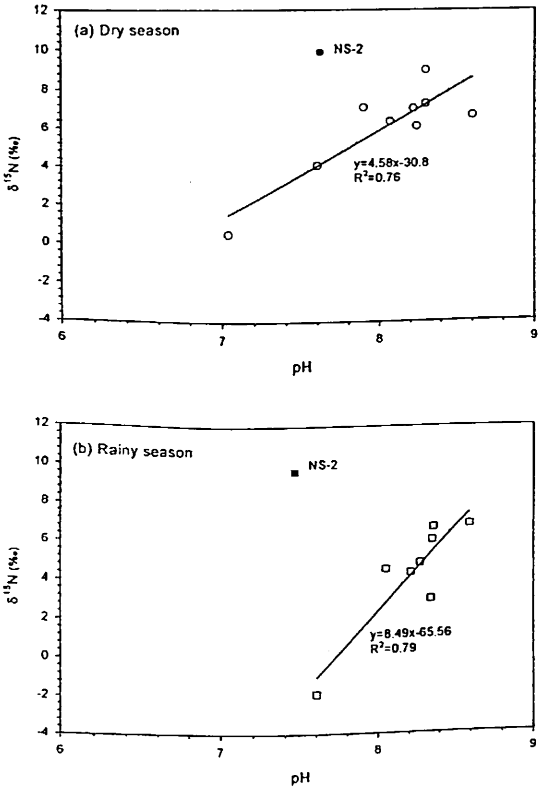



圖三、旱、雨季河水$NO_3^-$之濃度與$\delta^{15}N$間之關係圖。
(a) $\delta^{15}N$與$1/NO_3^-$，(b) $\delta^{15}N$與Ln $NO_3^-$

Fig. 3. Relation between concentration and $\delta^{15}N$ of $NO_3^-$ in river waters of dry and rainy seasons. (a) $\delta^{15}N$ vs. $1/NO_3^-$，(b) $\delta^{15}N$ vs. Ln $NO_3^-$.

在耕作季節時，農民或許施用化學肥料於土壤中，到了雨季，殘留在土壤中的 $NO_3^-$ 隨著大量雨水進入河水中，因此，$^{14}N$ 富集的化學肥料遂導致雨季河水 $\delta^{15}N$ 值降低，但是由前述 $\delta^{15}N$ 特徵值比較指示 (圖二)，河水受到源自化學肥料污染的同位素訊號除 NS-3 較有可能外，其餘並不明顯。因此，在本研究區河水之 $NO_3^-$ 輸入源主要是以土壤有機質的礦化作用爲主。

因氮同位素組成以同位素之比值表示，而硝酸鹽爲離子濃度值，故常以 $\delta^{15}N$ 與 $1/NO_3^-$ 兩者的直線關係探討水體中硝酸鹽受不同端點氮源的混合作用 (Kendall and Caldwell, 1998; Mariotti *et al.*, 1988)。在圖三(a)中，旱季河水似有二區之分布，一爲以三合橋 (NS-4)、久恭橋 (NS-7) 及集集橋 (NS-9) 採樣點所成之 A 區域，其特徵爲 $\delta^{15}N$ 相近但 $1/NO_3^-$ 的值間有較大的差值；其餘由觀音橋 (NS-2)、烏踏坑橋 (NS-1) 及麒麟橋 (NS-3) 三端點所成之 B 區域的特徵爲 $NO_3^-$ 的濃度相近，但 $\delta^{15}N$ 值的分布範圍較廣。在雨季河水之比較圖上 (圖三(a))，似只顯示一組 $1/NO_3^-$ 的值相近而 $\delta^{15}N$ 值的分布較廣，有如旱季B區域之三角型分布的 B' 區。這三角形之觀音橋 (NS-2)、烏踏坑橋 (NS-1)




圖四、旱、雨季河水之pH與 $\delta^{15}N$ 之關係圖
Fig. 4. Relation between pH and $\delta^{15}N$ of $NO_3^-$ in river waters of dry and rainy seasons.

及麒麟橋 (NS-3) 三端點以前述 $\delta^{15}N$ 特徵值而言，分別代表動物排泄物、耕地土壤及森林土壤的三個氮源，三角形區域內之意義爲以此三個端點氮源經礦化作用所產生之 $NO_3^-$ 混合之結果。旱、雨二季 B 及 B' 區之差異在於二者之 $\delta^{15}N$ 分布有明顯之偏移，意指可能有相同之礦化作用，只是程度不同，或者是雨季之河水混入較多且具較輕 $\delta^{15}N$ 值之 $NO_3^-$。依據表二，雨季河水中 $NO_3^-$ 所顯示礦化作用之同位素分化程度，平均而言比旱季約大了 2‰，但旱、雨二季實際個別之礦化作用的同位素分化程度並無法從本研究之數據推估。

圖三(a) 上在旱季包括三合橋 (NS-4)、久恭橋 (NS-7) 及集集橋 (NS-9) 採樣點所成之A區域，有如B區域之水體與另一 $\delta^{15}N$ 值 (8‰) 相近但 $NO_3^-$ 濃度極低的水體混染造成，以此三採樣點的地理位置而言，雨水是最可能之來源，但雨水之 $\delta^{15}N$ 文獻值約在 0‰ 左右 (Yoneyama, 1996)，與期望值 8‰ 差距太大，因此，圖三(a) 旱季A區域之分布現象有可能是水體中 $NO_3^-$ 的轉化作用造成。由表二之數據顯示旱、雨二季之 pH 和 $\delta^{15}N$ 二者間呈正相關 (圖四(a)、(b))的關係 (不包括觀音橋 (NS-2) 數據點)，而水生生物對 $NO_3^-$ 吸收的同化作用或 $NO_3^-$ 的脫氮作用均有可能造成此正相關的現象 (Blackmer and Bremner, 1977; Bryan *et al.*, 1983; Ii *et al.*, 1997; Marriotti *et al.*, 1981; Shearer and DeBruyn, 1986)。脫氮作用之進行涉及微生物及化學之作用，其還原作用可以下式表之 (Appelo and Postma, 1996)：

$$12H^+ + 10e^- + 2NO_3^- + N_2 + 6H_2O \qquad \cdots(4)$$

(4) 式中每個 N 原子須接受5個電子，因 $H^+$ 的消耗造成 pH 升高，同時在脫氮作用過程，脫氮菌會優先利用消耗河水中 $NO_3^-$ 中的 $^{14}N$，造成剩餘之 $NO_3^-$ 富集 $^{15}N$ 而使其 $\delta^{15}N$ 值變重，因此呈現了 pH 與 $\delta^{15}N$ 間正相關的現象。在水文環境中，能提供電子造成 $NO_3^-$ 進行還原作用的還原劑包括有機質 ($CH_2O$)、黃鐵礦 ($FeS_2$) 及含二價鐵之矽酸鹽礦物 (Fe (II) - silicates)，但能造成 $NO_3^-$ 濃度降低而 pH 升高的只有 $NO_3^-$ 與黃鐵礦的氧化還原反應 (Appelo and Postma, 1996)：

$$5FeS_{2(s)} + 14NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 7N_2 + 5Fe_2^{2+} + 10SO_4^{2-} + 2H_2O \qquad \cdots(5)$$

但在水體中，黃鐵礦亦能與 $O_2$ 反應：

$$2FeS_{2(s)} + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \cdots(6)$$

而根據氧化還原電位，$O_2$ 的氧化能力大於 $NO_3^-$ (Stumn and Morgan, 1981)，因此進行 (6) 式之反應機率會大於 (5) 式。如果水體中有發生 (5) 式之情形，則水體中之溶氧 (DO) 濃度必不高，但由溶氧之相關數據顯示 (王，2003)，本研究區河水之溶氧濃度平均在 90% 以上，因此水體中發生 $NO_3^-$ 與黃鐵礦之氧化還原反應的可能性較低。

水生植物或藻類對 $NO_3^-$ 吸收的同化作用可由下式表之 (Shearer and DeBruyn, 1986)：

$$106CO_2 + 138H_2O + 16NO_3^- \rightarrow (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} + 16OH^- + 138O_2 \quad \cdots(7)$$

因爲同化作用中產生 $OH^-$，故 pH 值會提高，又因水生植物對 $NO_3^-$ 吸收的同化作用優先攝取 $^{14}N$ 進入有機體，造成河水中剩餘之 $NO_3^-$ 也會因富集 $^{15}N$ 使得 $\delta^{15}N$ 值變重。因此，在氧化環境下，由 pH 和 $\delta^{15}N$ 二者間的關係圖顯示 (圖四(a)、(b))，旱、雨二季之河水中均有同化作用的現象。

在同化作用過程中，河水中 $NO_3^-$ 的消耗造成濃度降低並伴隨其 $\delta^{15}N$ 值的變重，此同位素分化作用的過程爲雷利方程式 (Rayleigh equation) 之指數曲線變化 (Kendall and Caldwell, 1998; Mariotti *et al.*, 1981)，在此作用過程中，$NO_3^-$ 濃度的降低伴隨著 $\delta^{15}N$ 值的變重，二者間之關係可以 $\delta^{15}Ns = \delta^{15}Ns_0 + \varepsilon \ln NO_3^-$ 的關係式表之 (Mariotti *et al.*, 1988)，其中 $\delta^{15}Ns_0$ 爲初始之同位素組成，$NO_3^-$ 與 $\delta^{15}Ns$ 分別代表在時間 t 之 $NO_3^-$ 的濃度與其同位素組成。因此，我們可藉由 $\delta^{15}N$ 與 $\ln NO_3^-$ 間的關係進一步檢視河水中硝酸鹽因同化作用所造成同位素分化的現象及程度，並推算本研究區同化作用的富集係數值 ( ε )。

圖三(b) 旱季中顯現有二組 $\delta^{15}N$ 與 $\ln NO_3^-$ 間的線性關係，一組之關係式爲 $\delta^{15}N = -1.0 \times \ln(NO_3^-) + 4.9$，含括之數據點與圖三(a) 旱季 A 區域相似，包括三合橋 (NS-4)、久恭橋 (NS-7)、集集橋 (NS-9) 及和興 2 號橋 (NS-6)，這些採樣點除集集橋 (NS-9) 外，餘均位屬上游集水區之 1 級河川；另一組與圖三 (a) 旱季 B 區域相同之採樣點但不包括觀音橋 (NS-2) 的關係式爲 $\delta^{15}N = -6.4 \times \ln(NO_3^-) + 8.7$。在圖三(b) 雨季之關係圖中，如果以麒麟橋 (NS-3) 作爲端點，所有數據點 ( 除觀音橋 (NS-2) 外 )，都分布在斜率 -4 與 -10 間，其分布型態與旱季的 B 區域類似 (圖三(b))，但沒有出現如旱季中 A 區域之關係式。前述圖三(a) B 區域水體中 $NO_3^-$ 之濃度及其 $\delta^{15}N$ 主要是受礦化及混合之共同作用的結果，因此，圖三(b) 旱季上 A 區域水體所顯示之關係式即爲同化作用所造成之 $\delta^{15}N$ 與 $NO_3^-$ 的變化現象，其關係式之斜率值 -1.0 代表的就是同位素分化作用的 ε 值，與文獻所述水生植物之同化作用所造成的同位素分化程度很小的結果相似 (Kendall, 1998; Kohl and Shearer, 1980)，而截距值 4.9 ‰ 代表的是水體中 $NO_3^-$ 發生同化作用反應前的 $\delta^{15}N$ 初始值。

由圖四顯示旱、雨二季均表現出同化作用的證據，而比較旱、雨二季之 $\delta^{15}N$ 與 $\ln NO_3^-$ 關係顯示，同化作用所造成 $NO_3^-$ 分異的現象在旱季較爲明顯，而在雨季較爲模糊 (圖三(b))，此原因應與旱、雨二季礦化作用對河水中 $NO_3^-$ 的供應量有關。前述雨季河水較旱季時期有較高之 $NO_3^-$ 濃度，顯示雨季河水有較多因較強烈之礦化作用所產生的 $NO_3^-$ 輸入量，依據所謂動力平衡分化的作用機制(kinetic isotope fractionation)，如果氮池 (pool) 的來源量是相對無限多的情況下，如雨季， $NO_3^-$ 濃度因相關轉化作用所顯示的變化量就會顯得相對少 (Kendall and Caldwell, 1998)，因此無法明顯從 $\delta^{15}N$

與 ln $NO_3^-$ 關係比較中顯現 (圖三(b))；相對而言，在旱季河水中 $NO_3^-$ 的供應量相對有限，因此較易觀察出河水中 $NO_3^-$ 濃度的變化，且造成水體中 $\delta^{15}N$ 的變化，因此可明顯從 $\delta^{15}N$ 與 ln $NO_3^-$關係比較中表現 (圖三(b))。

## 結　論

本研究分析南投地區旱、雨季河水 $NO_3^-$ 的濃度及其氮同位素組成，同時也分析了常用肥料的氮同位素組成，以了解河水中 $NO_3^-$ 的可能來源及轉化，結果顯示：

一、河水中 $NO_3^-$ 的輸入主要以土壤的礦化作用爲主，雨季之礦化作用程度大於旱季，使得雨季河水之 $NO_3^-$ 濃度較旱季爲高，且具較輕之 $\delta^{15}N$ 值。河水中 $NO_3^-$ 的轉化輸出主要爲同化作用，但因在旱季時 $NO_3^-$ 的輸入量較少，使得旱季河水中的同化作用特徵較雨季顯著，此季節性差異現象尤以位於上游集水區 1 級河川之河水最爲明顯。

二、比較常用肥料及河水中 $NO_3^-$ 的 $\delta^{15}N$ 特徵值顯示，除位於埔里盆地下游出口之觀音橋河水的 $NO_3^-$ 可能主要源自人類和動物的排泄物外，其餘各採樣點河水的 $NO_3^-$ 來源與土壤有機氮有關。由河水中 $NO_3^-$ 之濃度及其 $\delta^{15}N$ 證據顯示，源自人類活動所可能造成嚴重之 $NO_3^-$ 污染在本研究河水中並未顯現。

## 致　謝

作者感謝台大地質系陳于高教授提供質譜儀相關設備，中興大學土壤環境科學系范家華小姐協助分析。

## 參考文獻

林毓雯、劉滄棽、王鍾和。2003。有機資材氮礦化特性研究。中華農業研究，52: 178-190。

王淑姿。2003。南投烏溪流域河水之氫氧同位素研究。國立中興大學土壤環境科學系碩士論文，150頁。

李秋菊。1998。南投地理。南投縣政府。

南投縣政府主計室。2002。南投統計要覽一九十一年度。南投縣政府。

詹婉君。2003。南投地區地表水之水化學及氮同位素特徵研究。國立中興大學土壤環境科學系碩士論文，96頁。

經濟部水資會。1985。台灣地區之水資源。334頁。

嚴式清。1995。氮污染之危害。農藥世界，43: 50-51。

Appelo, C. A. J. and D. Postma, 1996. Geochemistry, Groundwater and Pollution, pp. 239-295. Balkema, Rotterdam, Netherlands.

Ararena, R., M. L. Evans and J. A. Cherry, 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. Ground Water, 31: 180-186.

Blackmer, A. M. and J. M. Bremner, 1977. Nitrogen isotope discrimination in denitrification of nitrate in soils. Soil Biol. Biochem., 9: 73-77.

Bremner, J. M., 1965. Isotope-ratio analysis of nitrogen in nitrogen-15 tracer investigations. In: Vlack, C. A. (ed.), Methods of Soil analysis. Part 2. Agronomy 9: 1256-1286.

Bremner, J. M. and A. P. Edwards, 1965. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: I. Apparatus and procedure for distillation and

determination of ammonium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29: 504-507.

Bryan, B. A., G. Shearer, J. L. Skeeters and D. H. Kohl, 1983. Variable expression of the nitrogen isotope effet associated with denitrification of nitrate. J. Biol. Chem., 258: 8613-8617.

Chang, C. C. Y., J. Langston, M. Riggs, D. H. Campbell, S. R. Silva and C. Kendall, 1999. A method for nitrate collection for $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ analysis from waters with low nitrate concentrations. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 56: 1856-1864.

Cey, E. E., D. L. Rudolph, R. Aravena and G. Parkin, 1999. Rolr of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. J. Contam. Hydrol., 37: 45-67.

Datta, P. S., D. L. Deb and S. K. Tyagi, 1997. Assessment of groundwater contamination from fertilizers in the Delhi area based on $^{18}O$, $NO_3^-$ and $K^+$ composition. J. Contam. Hydrol., 27: 249-262.

Delwiche, C. C. and P. L. Steyn, 1970. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. Environ. Sci Technol., 4: 929-935.

Girard, P. and C. Hillaire-Marcel, 1997. Determining the source of nitrate pollution in the Niger discontinuous aquifers using the natural $^{15}N/^{14}N$ ratios. J. Hydrol., 199: 239-251.

Gormly, J. R. and R. F. Spalding, 1979. Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska. Ground Water, 17: 291-301.

Hooda, P. S., M. Moynagh, I. F. Svoboda, M. Thurlow, M. Stewart, M. Thomson and H. A. Anderson, 1997. Streamwater nitrate concentrations in six agricultural catchments in Scotland. Sci. Total Environ., 201: 63-78.

Hudak, P. F., 2000. Regional trends in nitrate content of Texas groundwater. J. Hydrol., 228: 37-47.

Ii, H., T. Hirata, H. Matsuo, M. Nishidawa and N. Tase, 1997. Surface water chemistry, particularly concentrations of $NO_3^-$ and DO and $\delta^{15}N$ value, near a tea plantation in Kyushu, Japan. J. Hydrol., 202: 341-352.

Kendall, C. and E. Grim, 1990. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water. Anal. Chem., 62: 526-529.

Kendall, C. and E. A. Caldwell, 1998. Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: Kendall, C and J. J. McDonnell (eds), Ch.2. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam.

Kendall, C., 1998. Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments. In: Kendall, C and J. J. McDonnell (eds), Ch.16. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam.

Kreitler, C. W., 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. J. Hydrol., 42: 147-170.

Kreitler, C. W. and D. C. Jones, 1975. Natural Soil Nitrate: The cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels country, Texas. Ground Water, 13: 1-9.

Kohl, D. H. and G. Shearer, 1980. Isotopic fractionation associated with symbiotic $N_2$ fixation and uptake of $NO_3^-$ by plants. Plant Physiol., 66: 51-56.

Komor, S. C. and H. W. Jr. Anderson, 1993.

Nitrogen isotopes as indicators of nitrate sources in Minnesota sand-plain aquifer. Ground Water, 31: 260-270.

Lajtha, K. and R. Michner, 1994. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Blacnwell, London.

Mariotti, A., J. C. Germon, P. Hbert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tardieux and P. Tardieux, 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles: illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant Soil, 62: 423-430.

Mariotti, A., A. Landreau and B. Simon, 1988. $^{15}N$ isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern Frances. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 1869-1878.

Nadelhoffer, K. J. and B. Fry, 1994. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: Lajtha, K. and R. Michner (eds), pp. 22-45. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Blacnwell, London.

Németh, T., 1975. Nitrogen in Hungarian soils — nitrogen management relation to groundwater protection. J. Contam. Hydrol., 20: 185-208.

Ritter, W. F. and A. E. M.Chirnside, 1984. Impact of land use on ground-water quality in southern Delware. Ground Water, 22: 38-47.

Shearer, J. A. and E. R. DeBruyn, 1986. Photoplankton productivity responses to direct addition of sulfuric and nitric acids to the waters of a double-basin lake. Water, Air, Soil Pollut., 30: 695-702.

Silva, S. R., C. Kendall, D. H. Wilkison, A. C. Ziegler, C. C. Y. Chang and R. J. Avanzino, 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. J. Hydrol., 228: 22-36.

Silva, S. R., P. B. Ging, R. W. Lee, J. C. Ebbert, A. J. Tesoriero and E. L. Inkpen, 2002. Forensic applications of Nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments. Environ. Forensics, 3: 125-130.

Stumn, W. and J. J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, pp. 458-461. John Wiley, New York.

Trabada-Crende, F. and A. J. A. Vinten, 1998. Assessing the effects of land management and catchment hydrokogy on well water quality in a designated Nitrate Vulnerable Zone. Agric. Systems, 57: 523-540.

Velinsky, D. J., L. A. Cifuentes, J. R. Pennock, H. Sharp and M. L. Fogel, 1989. Determination of the isotope composition of $NH_4^+$ - nitrogen at the natural abundance level from estuarine water. Marine Chem., 26: 351-361.

Wassenaar, L. I., 1995. Evalution of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of $^{15}N$ and $^{18}O$ in $NO_3^-$. Appl. Geochem., 10: 391-405.

WHO, 1984. Guidelines for Drinking Water Quality, vol 1. pp. 53-73. World Health Organisation, Geneva.

Yoneyama, T., 1996. Characterization of natural $^{15}N$ abundance of soils. In: Boutton, T. W. and S. I. Yamasaki (eds), pp. 205-223. Mass Spectrometry of Soils. Marcel Dekker Inc., New York.